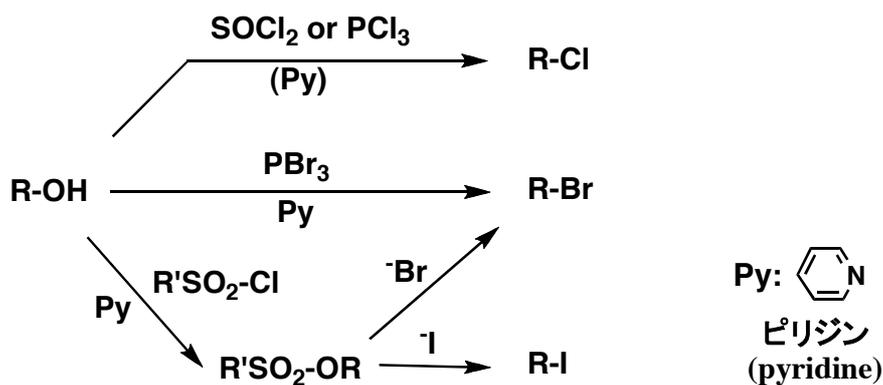


アルコール

アルコールの置換反応

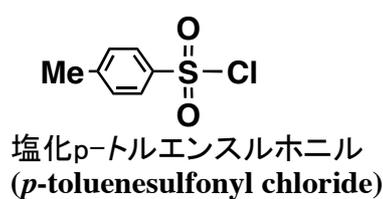
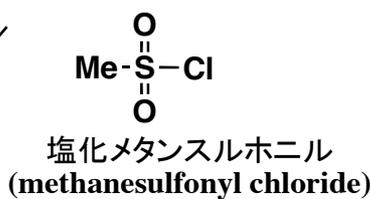
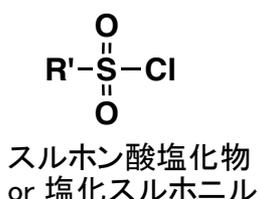
アルコールからハロゲン化物の合成法

上述のアルコールのハロゲン化物への変換反応では、強い酸であるハロゲン化水素を作用させるので、反応条件がきつい。そこで、次のようなアルコールからハロゲン化物への変換反応がよく利用される。



スルホン酸エステル

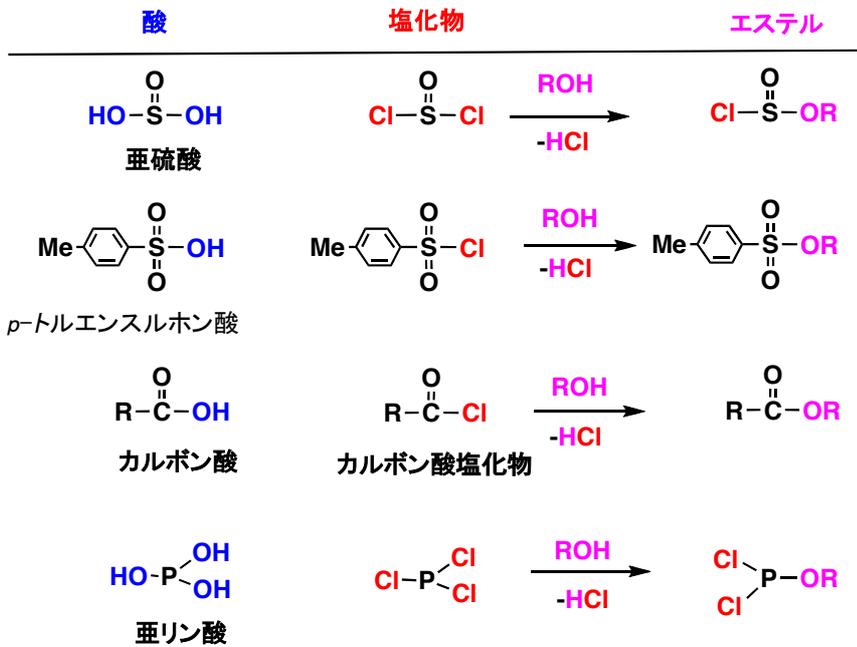
このスキームで使う試薬の構造式を次に示す



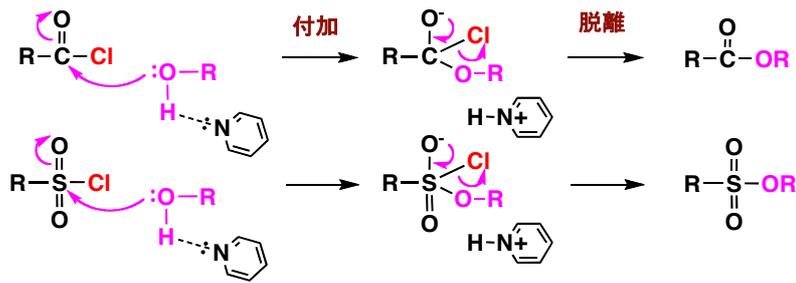
これらの反応は次のようなメカニズムで進行する。

ちょっとその前に:

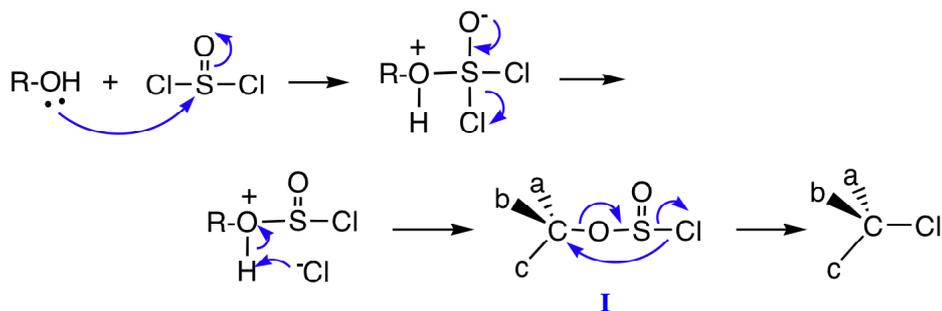
上記の塩化物は全て対応する酸の塩化物であることを認識して欲しい。すなわち、**酸塩化物は反応性が高く、水やアルコール類のような弱い求核剤とも容易に反応する**。反応の際には、生成する塩化水素をトラップするために塩基を共存させるのが一般的である。



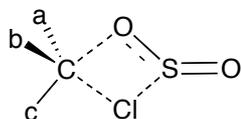
これらの反応は、次に示すように共通して付加-脱離によって置換反応が進行する(直接の求核置換反応は行かない……なぜか?)。



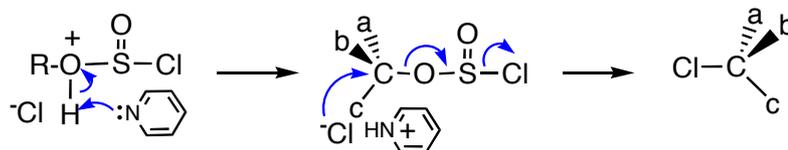
塩化チオニルの場合



立体保持した塩化物が得られる。I に示す電子移動を書き直すと下図のようになり、結合が完全に切れないために立体化学が保たれる。これは $S_{\text{N}}\text{i}$ 反応 (i=intramolecular) と呼ばれる。

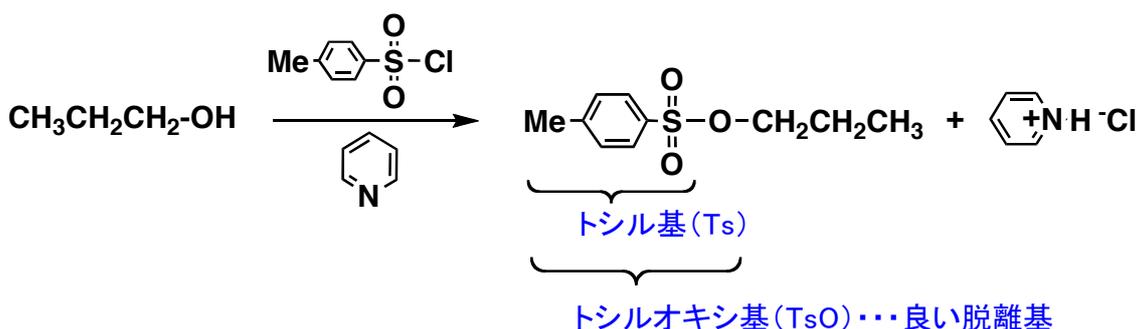


(ピリジンが塩基として存在すると次のように様相が変わる・・・ $S_{\text{N}}2$ 様の反応となる)



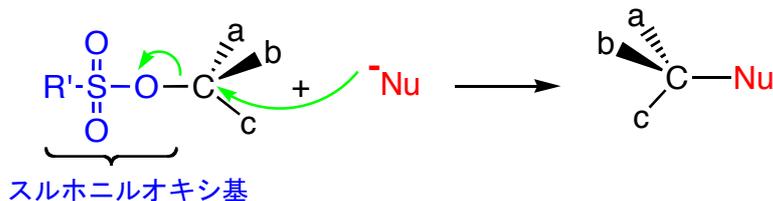
👉問題：(R)-2-octanol に塩化チオニル(thionyl chloride)を、ピリジンの共存下あるいは無しの状態で反応させると、それぞれどのような生成物が得られるか、メカニズムとともに示しなさい。

スルホン酸エステル経由の場合



スルホン酸エステルの合成はピリジンを溶媒にして行われる。ピリジンは化合物類を溶かす溶媒として働くのみならず、アルコールと水素結合してその求核性を上げることと、生成する HCl の捕獲の役割も担っている。

スルホン酸エステルの **スルホニルオキシ基** は大変高い脱離能を有し、 ^-Br や ^-I と容易に反応する。すなわち、ハロゲン化物と同様に各種求核剤 (^-Nu) と反応して官能基変換が行われる。



アルコールがスルホン酸エステルを軽油してどのような官能基に変換されるか、まとめてみよう。

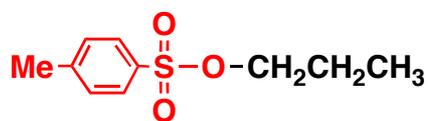
👉問題 6 を十分理解して欲しい。ただし、解答例をみるのは自分で解答を完了してからに！注意＝解答例のような構造式の書き方をしないこと！

👉問題 1-ブタノールをスルホン酸エステルとし、それから様々な官能基に変換してみよう。これに関連して教科書には問題 7 がある。

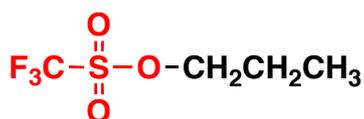
👉問題 (R)-1-phenylethanol から (R)-1-phenylethyl methyl sulfide 及びその逆の立体配置の sulfide をそれぞれ合成する方法を示しなさい。

今回、多くの脱離基が出てきました。どのようなのがあったか、見返してみてください。

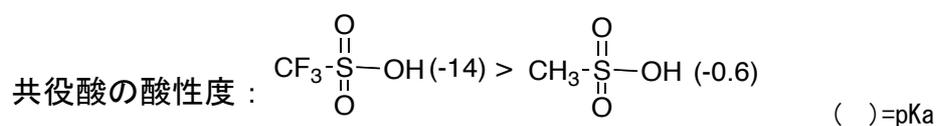
☞ 脱離能について、次の二種のスルホン酸エステルでは求核置換反応の速度はどちらが速いだろうか？例えばNaI との反応はどちらが速く進むでしょう。



vs

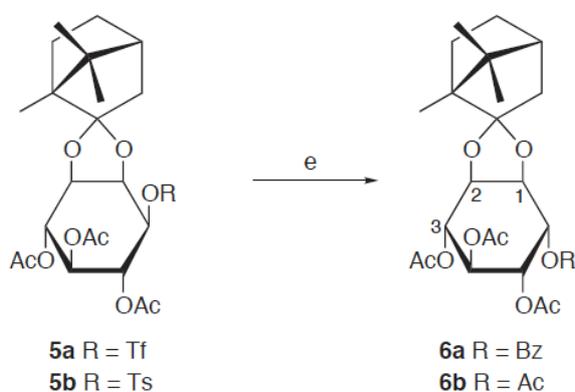


トリフルオロメタンスルホニルオキシ基(トリフラート、TfO)



トリフルオロメタンスルホン酸の酸性度が抜群に高い！！

次の比較実験からも、両者の脱離能の違いは明白でしょう。



5a/AcOK/DMF 80 °C 1 h加熱：81%の収率で**6b**を得る

5b/AcOK/DMF、150 °C 8 h加熱：57%の収率で**6b**を得る